

N° d'enregistrement au
C.N.R.S. : 1232

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ES SCIENCES:PHYSIQUE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Raymond LE BIHAN

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ELECTRODES A OXYGENE ET
A HYDROGENE DES PILES A COMBUSTIBLE

- - FEV. 1967

Soutenue le ~~Janvier~~ 1967 devant la Commission d'Examen

MM. Ph. OLMER Président

J. BOK

J.C. SOHM

H. HUBER

} Examineurs

N° d'enregistrement au
C.N.R.S. : 1232

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ES SCIENCES:PHYSIQUE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Raymond LE BIHAN

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ELECTRODES A OXYGENE ET
A HYDROGENE DES PILES A COMBUSTIBLE

Soutenue le ~~Janvier~~ 1967 devant la Commission d'Examen

MM. Ph. OLMER Président

J. BOK	}	Examineurs
J.C. SOHM		
H. HUBER		



Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41549002_0005

Etude d'électrodes à porosité ordonnée pour piles à gaz à basse température et à électrolyte aqueux

par H. HUBER et R. LE BIHAN,

C.S.F. - C.E.P.E.C. (France).

RESUME. — A l'aide d'une électrode à porosité ordonnée et à pores « coniques » on a déterminé la localisation de la zone réactionnelle, son extension géométrique et son activité spécifique, par variation de la surpression de gaz par rapport à l'électrolyte.

Les résultats obtenus appliqués à des électrodes à pores cylindriques donnent un recouplement satisfaisant. La géométrie optimale des électrodes à réaliser est indiquée.

SAMENVATTING. — Met behulp van een elektrode waarvan de porositeit aan een bepaalde ordening voldoet en met « konische » poriën, werd de ligging van de reaktionele zone, zijn meetkundige omvang en specifieke aktiviteit, door middel van de verandering in de gasoverdruk ten opzichte van het elektrolyt, bepaald.

De resultaten bekomen met elektroden met cilindrische poriën geven een uitslag die op voldoende wijze in overeenstemming is met de voorgaande. De optimale geometrische verhoudingen der te verwezenlijken elektroden, worden aangeduid.

SUMMARY. — By means of an electrode with well ordered pore distribution and with conical shaped pores, the reaction zone, together with its geometric dimensions and its specific activity have been determined, by variation of the gas over-pressure with respect to the electrolyte.

The obtained results applied to cylindrical pore electrodes lead to a satisfactory correspondence. The optimal geometry of the electrodes to realize is indicated.

ZUSAMMENFASSUNG. — Unter Verwendung einer Elektrode definierter Porosität mit « konischen » Poren wurde durch Veränderung des Überdruckes des Gases gegenüber dem Elektrolyten die Lage der Reaktionszone sowie ihre geometrische Ausdehnung und spezifische Aktivität bestimmt. Die Anwendung der erhaltenen Ergebnisse auf Elektroden mit zylindrischen Poren gibt zufriedenstellende Übereinstimmung. Die optimale Geometrie für die zu entwickelnden Elektroden wird angegeben.

I. Introduction.

En examinant en 1960 la littérature sur les piles à gaz [1], nous avons constaté les difficultés rencontrées par les chercheurs pour :

- évaluer l'importance relative des différents facteurs dans les pores d'une électrode à diffusion pour pile à combustible gazeux,
- obtenir d'importantes densités de courant, à cause des phénomènes de noyage et de bullage aux électrodes,
- satisfaire aux conditions nécessaires pour obtenir une bonne réactivité (en particulier bonnes diffusions en surface et en volume des gaz, des ions et des produits formés).

En effet, les électrodes connues à cette époque, et encore réalisées jusqu'à ce jour [2, 3], sont faites par agglomération de poudres, technique qui donne des pores irréguliers, c'est-à-dire une distribution aléatoire des dimensions, de la forme et de la position des pores (fig. 1 a), ce qui rend difficile l'analyse des phénomènes ayant lieu dans les pores de ces électrodes. C'est ainsi que nous avons pris conscience de la nécessité d'étudier un pore seul. Un pore unique aurait fourni des courants difficilement mesurables; mais on peut être ramené à ce cas si on réalise plusieurs pores de forme et de dimensions identiques et distribués d'une façon ordonnée. Ainsi le bullage et le noyage se font pour tous les pores à la même pression du gaz. Si de plus les pores sont droits, avec de préférence leur axe perpendiculaire au plan de l'électrode, on satisfait aux conditions nécessaires pour l'obtention d'une bonne réactivité.

* Etude effectuée avec l'aide de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, marché 62/00/014/03/212.

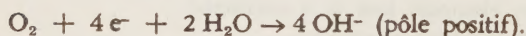
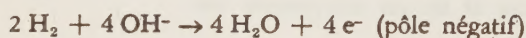
Enfin, avec de telles électrodes, on doit arriver à la meilleure utilisation d'un volume donné d'électrode, et par conséquent à l'obtention des meilleures performances. C'est dans cette perspective que nous avons réalisé des électrodes à pores droits, identiques et de distribution ordonnée, chaque pore ayant une géométrie bien définie : électrode à porosité ordonnée (P.O.).

Pour savoir quelles sont les caractéristiques géométriques (épaisseur de l'électrode, nombre, dimensions et forme des pores) et physiques (état de surface) que doit avoir une telle électrode, il est important d'étudier d'abord les phénomènes dans un pore [4].

2. Etude de la zone réactionnelle et de l'activité dans un pore.

2.1. Enoncé du problème et plan d'étude.

Pour ne pas compliquer cette étude, elle fut limitée à la pile hydrogène-oxygène ayant comme milieu de conduction d'ions l'hydroxyde de potassium en solution aqueuse (30 % en poids). Les réactions globales qui ont lieu aux électrodes d'hydrogène et d'oxygène sont respectivement :



La figure 1 juxtapose sous une forme schématique

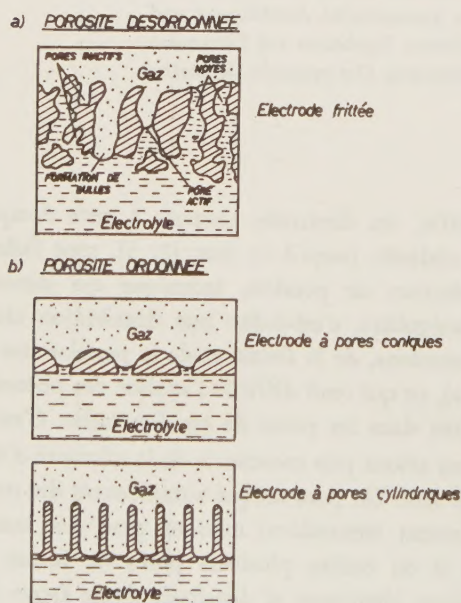


Fig. 1. — Juxtaposition des schémas d'une électrode frittée et de deux électrodes à porosité ordonnée.

les coupes de deux électrodes à porosité ordonnée, l'une avec des pores « coniques », l'autre avec des pores « cylindriques » et celle d'une électrode frittée.

Dans une première étape de l'étude, nous avons utilisé des électrodes à pores « coniques » pour répondre aux questions suivantes :

- où est localisée la zone réactionnelle dans un pore ?
- quelle est son extension géométrique ?
- quelle est son activité spécifique ?

Dans une deuxième étape de l'étude, nous avons vérifié les résultats sur des électrodes à pores cylindriques.

Ensuite nous avons étudié l'influence de catalyseurs sur les performances d'un pore.

2.2. Dispositif de mesure.

Chaque électrode a été fixée sur un support en hostafon formant un compartiment (fig. 2), chaque gaz (hydrogène ou oxygène) arrivant dans son compartiment par un tube métallique non en contact avec l'électrolyte. La connexion électrique en nickel a été soudée à l'électrode sans apport de métaux autres que ceux constitutifs de l'électrode (nickel et catalyseur). Les deux électrodes, fixées sur leur support, sont plongées dans la potasse contenue dans un récipient en verre, le tout est chauffé et maintenu à la température voulue. Ce

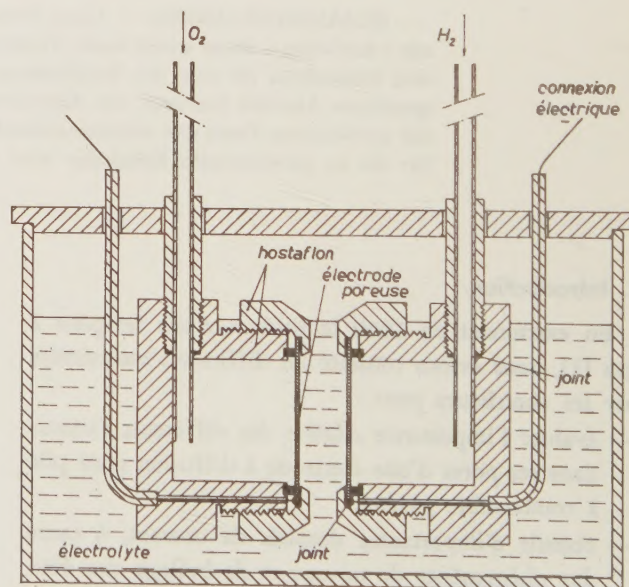


Fig. 2. — Schéma de la pile de mesure.

montage a l'avantage de permettre un changement facile des électrodes et une observation du bullage. Les électrodes sont les seules parties métalliques en contact avec l'électrolyte. Suivant la nature des électrodes, leur surface était de 3 à 14 cm².

2.3. Etude d'électrodes à pores « coniques » (*).

Relations géométriques.

Les figures 3, 4 et 5 sont respectivement une macrophotographie, des microphotographies et une coupe schématique d'électrodes à pores « coniques ». Pour de telles électrodes, on peut stabiliser le ménisque de l'électrolyte à n'importe quelle hauteur dans le pore

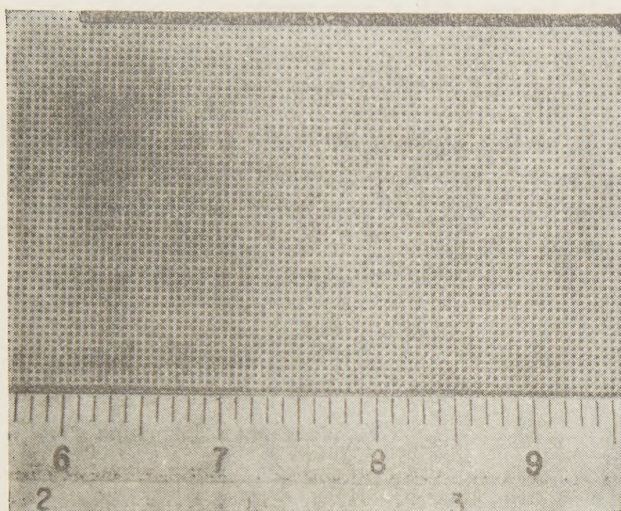


Fig. 3. — Macrophotographie d'une électrode à pores « coniques », droits, identiques et de distribution ordonnée (électrodes à 400 pores par cm^2 et d'une épaisseur de 230μ).

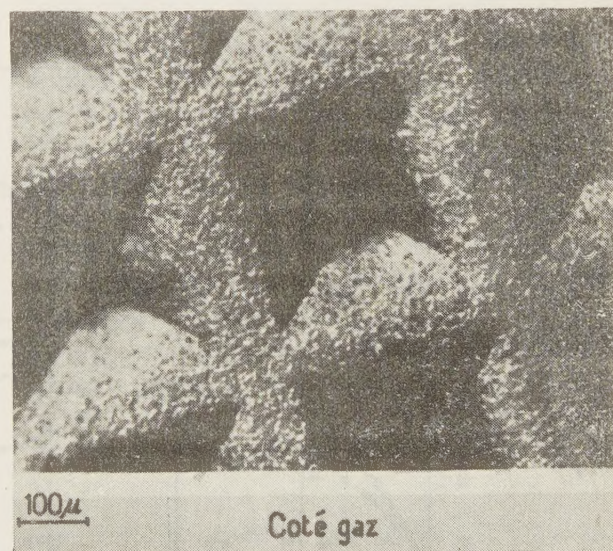
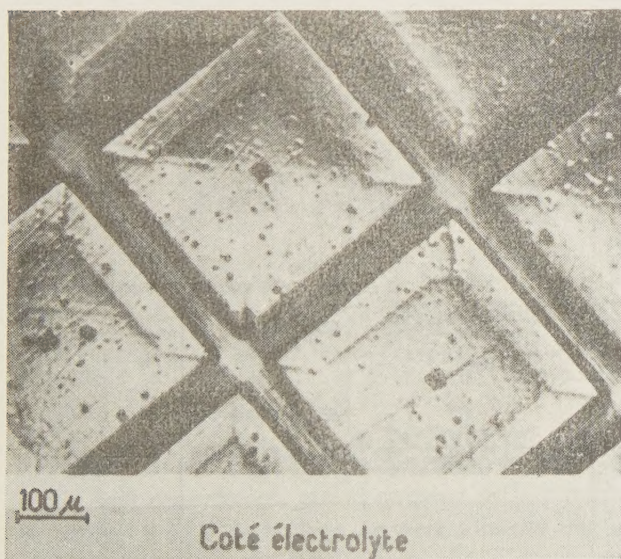


Fig. 4. — Microphotographies d'une électrode à pores « coniques », droits, identiques et de distribution ordonnée (électrode à 625 pores par cm^2 et d'une épaisseur de 190μ).

en faisant varier la pression du gaz entre les limites données par le bullage et le noyage. Le ménisque est déterminé par la formule de Laplace :

$$\Delta P = \sigma (1/r' + 1/r'') \quad (1)$$

ΔP : surpression exercée sur le gaz par rapport à l'électrolyte,

σ : tension superficielle de l'électrolyte,

r' r'' : rayons de courbure du ménisque.

Le pore ayant une section carrée de côté d , nous supposons :

$$r' = r'' = r$$

d'où

$$\Delta P = 2\sigma/r$$

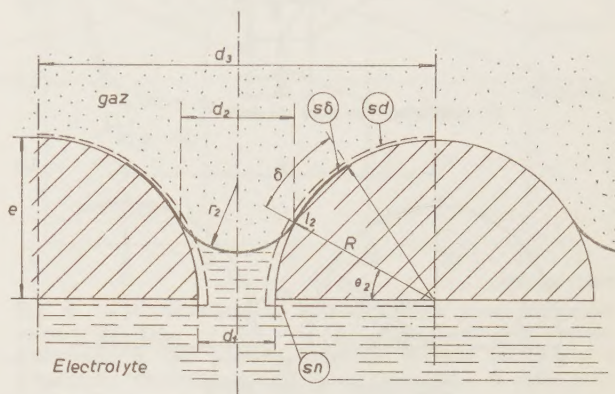


Fig. 5. — Coupe schématique d'un pore « conique ».

La surpression de bullage est

$$\Delta P_1 = 2\sigma/r_1$$

La surpression de noyage est

$$\Delta P_3 = 2\sigma/r_3$$

et pour une position quelconque du ménisque on a :

$$\Delta P_2 = 2\sigma/r_2 \quad (2)$$

(*) Nous tenons à remercier M^{lle} Lyon, Laboratoire d'électroformage, pour la réalisation de ces électrodes.

Pour cette position, la ligne l_2 de séparation des trois phases est $l_2 = 4d_2$ en négligeant l'influence des angles; en admettant que $d_2/d_1 = r_2/r_1$ on a :

$$d_2 = d_1 (\Delta P_1 / \Delta P_2) \quad (3)$$

d'où

$$l_2 = 4d_1 (\Delta P_1 / \Delta P_2) \quad (4)$$

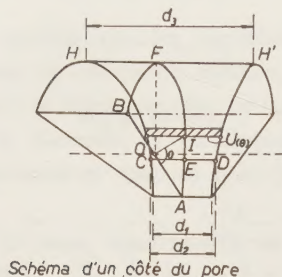


Schéma d'un côté du pore

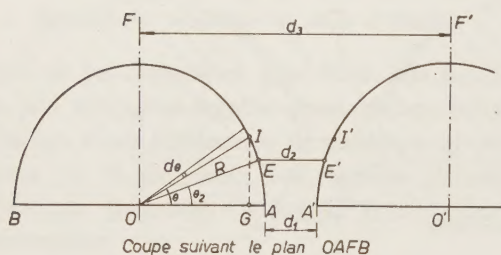


Fig. 6. — Géométrie d'un pore « conique ».

Pour le calcul des surfaces découvertes, non noyée s_d et noyée s_n , nous admettrons que la section des barreaux des électrodes est un demi-cercle de rayon R . Dans

$$s_d = 4 \int_{\theta_2}^{\pi/2} u(\theta) R d\theta$$

$$s_d = 4R \int_{\theta_2}^{\pi/2} (d_3 - 2R \cos \theta) d\theta$$

$$s_d = 4R d_3 (\pi/2 - \theta_2) - 8R^2 (1 - \sin \theta_2) \quad (5)$$

avec

$$\cos \theta_2 = (d_3 - d_2)/2R.$$

La longueur $\widehat{EF}$ a pour valeur :

$$\widehat{EF} = R \cdot \text{Arc sin} \left(\frac{d_3 - d_2}{2R} \right) \quad (6)$$

La surface noyée s_n est égale à la somme de la surface s_n' noyée en permanence et de la surface s_n'' noyée à l'intérieur du pore quand on applique la surpression ΔP_2 :

$$s_n' = d_3^2 - d_1^2$$

$$s_n'' = (s_d)_{\max} - s_d$$

$$(s_d)_{\max} = 2\pi R d_3 - 8R^2,$$

$$[\theta_2 = 0 \text{ dans l'équation (5)}]$$

d'où

$$s_n = (d_3^2 - d_1^2) + 4R d_3 \theta_2 - 8R^2 \sin \theta_2 \quad (7)$$

Mesures et interprétation.

Les essais faits avec des piles constituées d'électrodes de 40 à 120 microns d'épaisseur ont montré que la

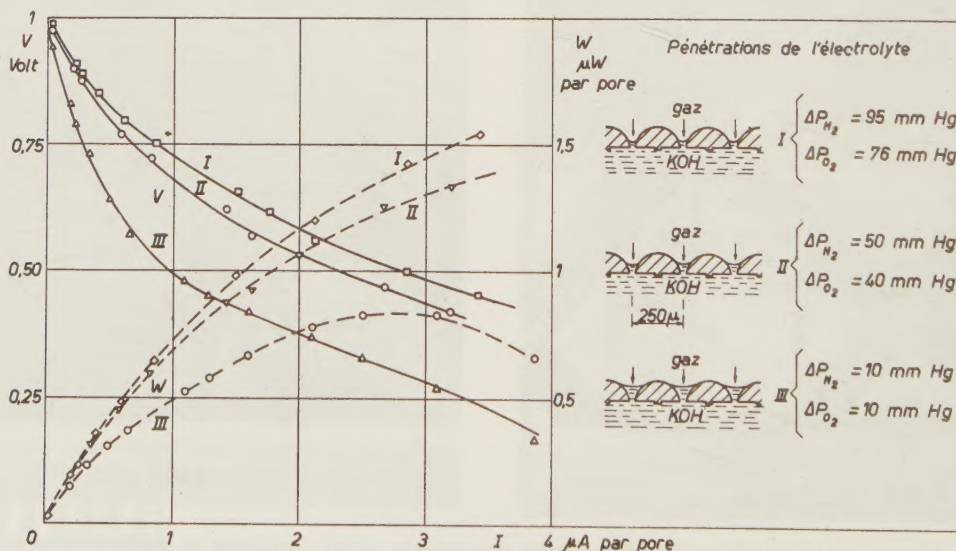


Fig. 7. — Caractéristiques $V(I)$ et $W(I)$ mesurées pour différentes valeurs de ΔP_{O_2} et ΔP_{H_2} . Cas d'une pile formée d'électrodes à 1600 pores « coniques » par cm^2 et de 120 μ d'épaisseur, électrode platinée pour l'hydrogène et argentée pour l'oxygène, distance interélectrodes : 10 mm, potasse à 30 % en poids, température : 67° C.

ces conditions, la surface s_d pour un pore est égale à quatre fois la surface curviligne $CDH'H$ dont la coupe est EP (fig. 6). On a :

puissance W mesurée par pore croît continuellement avec la surpression ΔP du gaz par rapport à l'électrolyte : courbes $V(I)$ et $W(I)$ de la figure 7, courbe

$W(\Delta P_{O_2})$ de la figure 8; la courbe $W(\Delta P_{H_2})$ est également une courbe croissante [5]. De la courbe $W(\Delta P)$ on peut déduire les variations de W en fonction des grandeurs géométriques l_2 , s_n et s_d (fig. 8) en appliquant les équations (4), (5) et (7). On constate que la puissance W par pore est une fonction décroissante de l_2 et s_n et croissante de s_d ; on peut en conclure que la surface active (ou la zone réactionnelle) dans un pore se trouve dans la surface non noyée par l'électrolyte, surface située côté gaz et au contact de la ligne de séparation des trois phases.

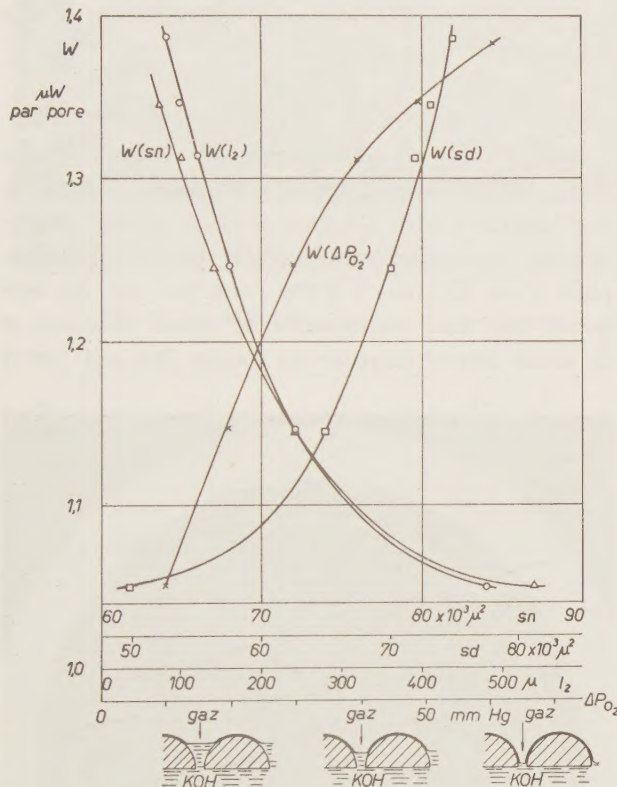


Fig. 8. — Variations de la puissance W par pore en fonction de la surpression ΔP_{O_2} et des valeurs de l_2 , s_n et s_d correspondantes. Cas d'une pile formée d'électrodes à 1600 pores « coniques » par cm^2 et de 120μ d'épaisseur, électrode platinée pour l'hydrogène et argentée pour l'oxygène, distance interélectrodes : 10 mm, potasse à 30 % en poids, température : $60^\circ C$.

Puisque la puissance en fonction de la surface non noyée croît constamment quand on passe de la pression de noyage à celle de bullage, on peut admettre que la zone réactionnelle s'étend sur toute la surface découverte du pore, quelle que soit la pénétration de l'électrolyte. Mais on peut se demander si l'extension de cette zone ne serait pas inférieure à celle de la surface non noyée par l'électrolyte dans le cas où on aurait des pores plus profonds. Pour répondre à cette question, nous avons utilisé des électrodes plus épaisses (455μ), à savoir des électrodes en nickel dont toute la surface a été dorée (électrode à oxygène) ou palladiée (électrode à hydro-

gène) par électrolyse. La figure 9 représente les caractéristiques $V(I)$ mesurées pour différentes valeurs de ΔP avec ces électrodes. De ces courbes on déduit la variation de la puissance W par pore en fonction de ΔP pour des charges constantes aux bornes de la pile et pour la puissance maximale (fig. 10).

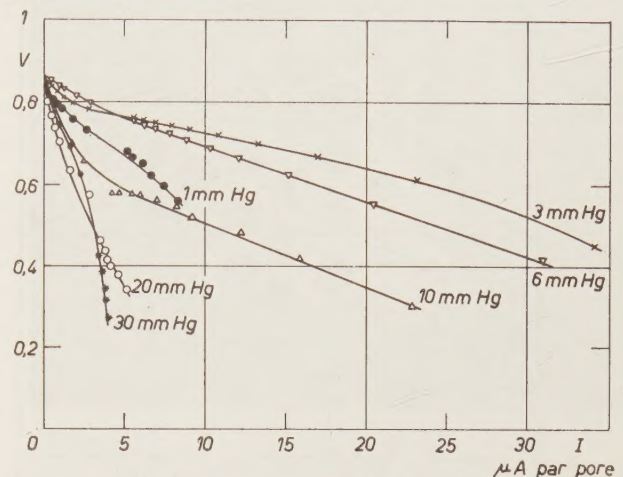


Fig. 9. — Caractéristiques $V(I)$ mesurées pour différentes valeurs de $\Delta P_{H_2} = \Delta P_{O_2} = \Delta P$. Cas d'une pile formée d'électrodes à 100 pores « coniques » par cm^2 et de 450μ d'épaisseur, électrode palladiée pour l'hydrogène et dorée pour l'oxygène, distance interélectrodes : 6 mm, potasse à 30 % en poids, température : $90^\circ C$.

L'allure des courbes $W(\Delta P)$ peut être interprétée de la façon suivante [6] : lorsque ΔP croît à partir de sa valeur la plus faible, le pore au début noyé voit croître l'extension de sa zone réactionnelle avec ΔP , d'où croissance de la puissance par pore (partie AB des courbes). A partir d'une certaine valeur de la surpression, la zone réactionnelle qui s'étend sur une distance δ (fig. 5) ne recouvre plus toute la surface située au-dessus de la ligne de séparation des trois phases. Si on admet que δ reste constant quand ΔP augmente, la surface réactionnelle décroît, d'où une décroissance de la puissance par pore, ce qui correspond à la partie BC des courbes de la figure 10.

La valeur de ΔP correspondant au maximum de la puissance permet de déterminer δ ; en effet :

$$\delta = \widehat{EF} = R \cdot \text{Arc sin} \left(\frac{d_3 - d_2}{2R} \right) \quad (8)$$

avec

$$d_2 = d_1 (\Delta P_1 / \Delta P_2).$$

Dans le cas de la figure 10, on obtient $\delta = 325 \mu$. La surface active, lors du maximum de la puissance en fonction de ΔP , a une valeur inférieure à la surface découverte. En supposant que la surface active par pore est égale à quatre fois l'aire du trapèze de bases d_2 et d_3 et de hauteur δ , on a :

$$s_a = 2\delta (d_2 + d_3)$$

pour un pore.

La figure 9 montre qu'on obtient un courant de $30 \mu\text{A}$ par pore sous $0,5 \text{ V}$, qui correspond à une surface active de $3,4 \cdot 10^5 \mu^2$. La densité moyenne de courant par unité de surface active est donc de $8,8 \text{ mA par cm}^2$.

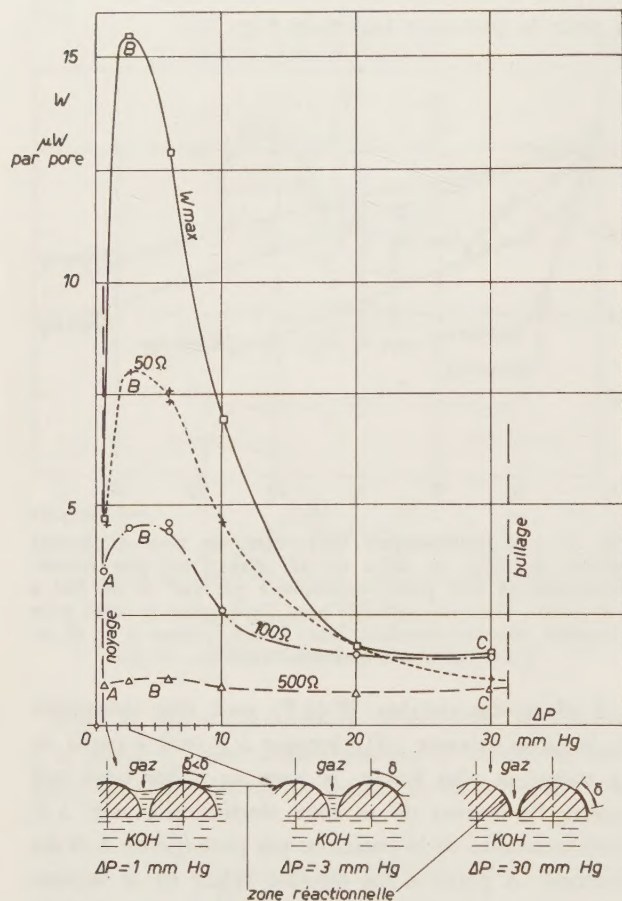


Fig. 10. — Variations de la puissance W par pore en fonction de la surpression $\Delta P = \Delta P_{\text{H}_2} = \Delta P_{\text{O}_2}$, variations extraites des courbes $(V) I$ de la figure 9 pour des charges constantes aux bornes de la pile et pour la puissance maximale.

Nous pouvons de même calculer la densité moyenne de courant par unité de surface active dans le cas d'électrodes à 10.000 pores « coniques » par cm^2 et d'épaisseur 40μ . Pour une telle électrode, on obtient $1,61 \mu\text{A}$ par pore sous $0,6 \text{ V}$ (voir tableau I) dans le cas d'une électrode dorée pour l'oxygène et palladiée pour l'hydrogène. La surface active par pore est :

$$s_a = (s_d)_{\text{max}} = 2 \pi R d_s - 8 R^2$$

soit $1,24 \cdot 10^4 \mu^2$,

d'où une densité moyenne de courant de 13 mA par cm^2 de la zone réactionnelle. Cette différence entre les deux résultats semble due moins aux approximations faites qu'à une variation de la densité de courant dans la zone réactionnelle : la densité de courant fournie par la zone réactionnelle irait en décroissant quand on s'éloigne de la ligne de séparation des trois phases.

En conclusion, on peut admettre que la zone réactionnelle dans un pore s'étend côté gaz sur une distance d'environ $0,3 \text{ mm}$ au-delà de la ligne de séparation des trois phases, et que la densité moyenne de courant fournie par cette zone est d'environ 9 mA par cm^2 . Ce résultat n'est évidemment valable que pour les conditions expérimentales choisies : électrode dorée (pour l'oxygène) et palladiée (pour l'hydrogène) par électrolyse, potasse à 30% en poids portée à une température de 90°C . En se basant sur des expériences faites avec une électrode sous forme d'un cylindre, Will [7] trouve des résultats semblables pour une électrode à hydrogène en platine et de l'acide sulfurique comme électrolyte.

2.4. Etude d'électrodes à pores cylindriques (*).

Pour vérifier ces résultats, nous avons utilisé des électrodes à pores cylindriques refermés à leur base par une barrière d'arrêt. Les figures 11 et 12 sont respectivement une macrophotographie et des microphotographies d'une électrode à 8.800 pores par cm^2 . En supposant une zone réactionnelle de même extension et de même densité moyenne du courant ($8,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)

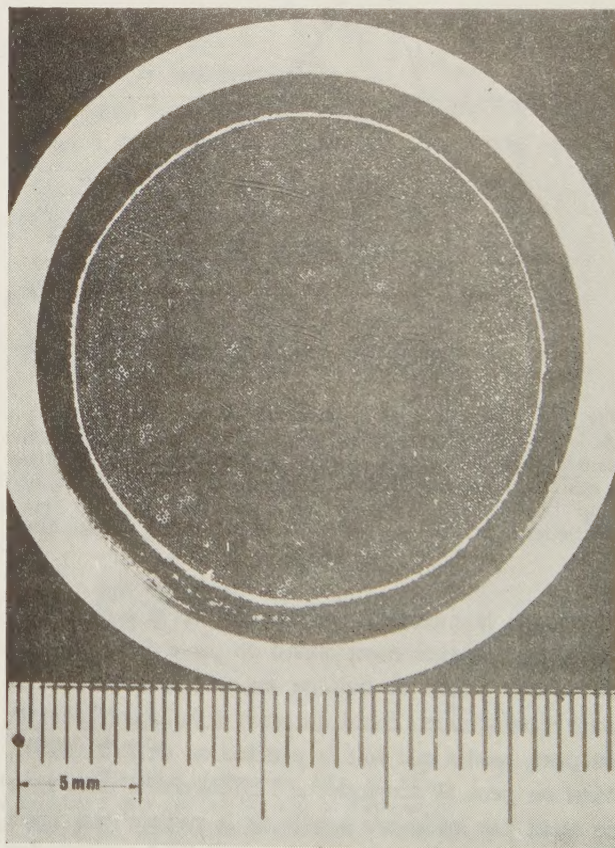


Fig. 11. — Macrophotographie d'une électrode à pores cylindriques droits, identiques et de distribution ordonnée (électrode à 8.800 pores par cm^2).

(*) Nous tenons à remercier M. R. Rigot, Laboratoire de Chimie, pour la réalisation et l'assemblage des microtubes.

que dans le cas des pores coniques, cette électrode aurait dû donner une densité de courant de 64 mA par cm^2 de section d'électrode pour des pores ayant un diamètre de 80 μ .

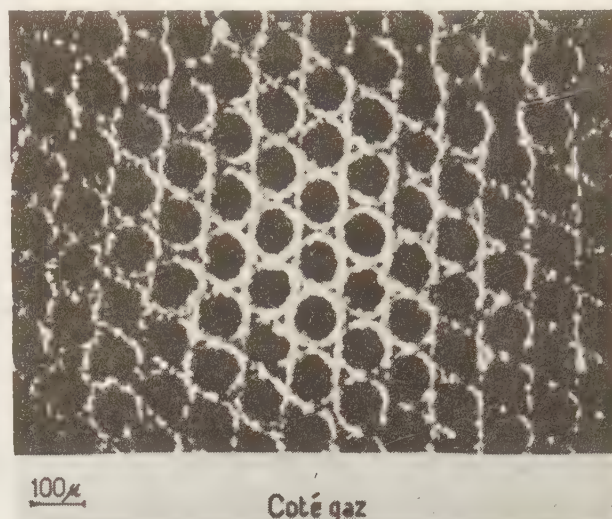
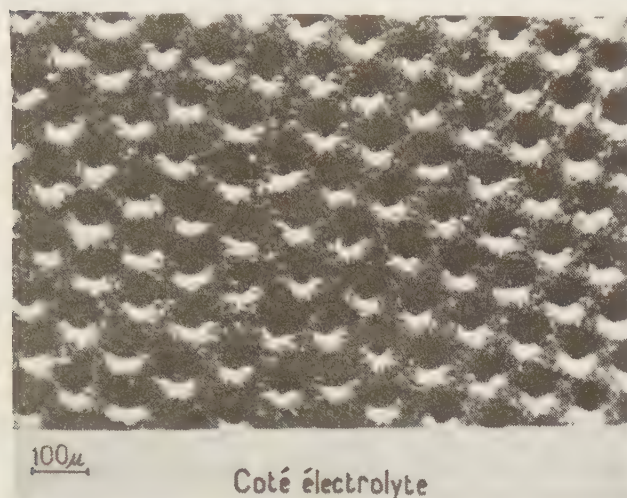


Fig. 12. — Microphotographies d'une électrode à pores cylindriques droits, identiques et de distribution ordonnée (électrode à 8.800 pores par cm^2).

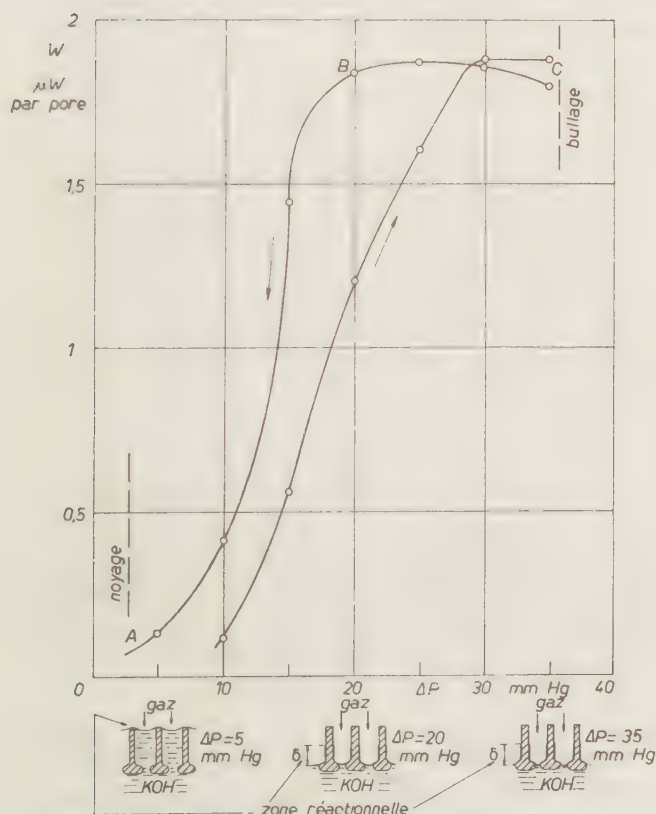


Fig. 13. — Variations de la puissance W par pore en fonction de la surpression ΔP pour une pile formée d'électrodes à 8.800 pores cylindriques par cm^2 et de 1.500 μ d'épaisseur, électrode palladiée pour l'hydrogène et dorée pour l'oxygène, distance interélectrodes : 6 mm, potasse à 30 % en poids, température : 90° C.

On peut aussi prévoir une nouvelle allure de la courbe représentant la puissance par pore en fonction

de la surpression ΔP du gaz. Pour ΔP faible, l'électrolyte pénètre dans les pores, la surface réactionnelle est très faible et aussi la puissance. Quand ΔP croît, on doit avoir à une certaine valeur de ΔP une augmen-

tation brusque de la puissance, quand le ménisque atteint la barrière d'arrêt. Lorsque ΔP croît encore, le ménisque se trouvant dans une position stable, la zone réactionnelle reste pratiquement inchangée et on doit avoir un palier de la courbe de la puissance en fonction de ΔP . L'expérience a montré que la courbe avait bien cette allure (fig. 13); et la densité globale du courant mesuré a été de 100 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ sous 0,57 V avec une sous-couche d'or sous le palladium pour l'électrode à hydrogène et une électrode dorée pour l'oxygène, résultat qu'on peut considérer comme suffisamment conforme aux prévisions du fait de l'influence de la sous-couche d'or (voir tableau II). Notons que la courbe $W(\Delta P)$ présente une hystérésis : quand ΔP croît, la variation rapide de W a lieu avec retard.

2.5. La zone réactionnelle.

Afin de se rendre compte de la nature physique de la surface active, on peut plonger une plaquette métallique de même nature que les électrodes (et ayant le même état de surface) dans la potasse constituant l'électrolyte de la pile; on observe au-dessus du ménisque un film liquide qui s'étend sur une distance supérieure à 0,5 mm; c'est donc dans la partie du film la plus proche du ménisque qu'on doit chercher la zone réactionnelle. Nous pouvons donc schématiser les réactions qui ont lieu aux électrodes (fig. 14). Dans chaque pore de chaque électrode, on peut distinguer trois étapes pour la réaction :

- diffusion des molécules de gaz à travers le film pour arriver au contact de l'électrode,
- adsorption et échange électronique à la paroi (problème de la catalyse),
- diffusion des ions le long du film et sous le ménisque; il faut qu'il y ait de même diffusion des molécules d'eau pour éviter une modification locale de la concentration de l'électrolyte.

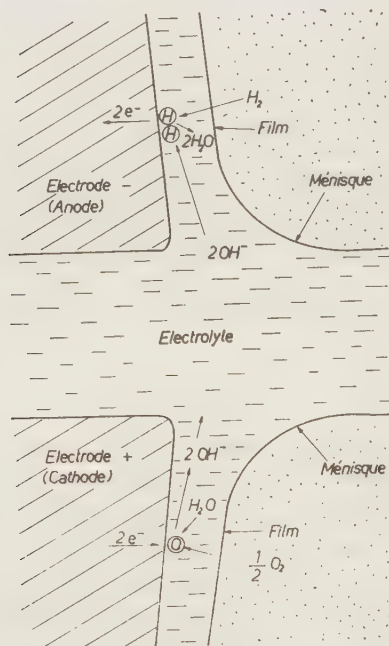


Fig. 14. — Représentation schématisée des réactions qui ont lieu aux électrodes de la pile hydrogène-oxygène, l'électrolyte étant de la potasse en solution aqueuse.

Le fait que, dans les conditions étudiées, la zone réactionnelle s'arrête à une distance d'environ 0,3 mm à partir de la ligne de séparation des trois phases peut être interprété comme suit : le film liquide situé au-dessus de cette ligne, de même que la partie supérieure du ménisque, ont une résistance électrique relativement importante. Le courant électrolytique dû au transport des ions OH^- du point où a lieu l'ionisation à l'électrode d'oxygène jusqu'au volume de l'électrolyte (et le chemin inverse pour l'électrode à hydrogène) produit une chute ohmique. On comprend ainsi qu'à partir d'une certaine longueur de film, ce dernier devienne inefficace.

Certains travaux parlent d'une zone réactionnelle située soit dans la partie sèche, soit dans la partie noyée. Bien qu'il ne soit pas impossible que des réactions contribuant au courant aient lieu dans ces zones, dans le cas des électrodes que nous avons étudiées, ces contributions sont négligeables par rapport à la contribution du film.

2.6. Etude de l'influence des catalyseurs sur les performances d'un pore.

Si les électrodes P.O. présentent un intérêt certain pour l'étude du pore, cet intérêt est encore plus important pour l'étude de l'activité d'un catalyseur à l'électrode d'une pile : le catalyseur peut être déposé facilement de façon adhérente sur toute la surface de l'électrode, et plus particulièrement à l'intérieur des pores. La continuité du dépôt catalyseur, son adhérence et son épaisseur peuvent être contrôlées facilement en conservant l'électrode intacte et si besoin est par une coupe sur un échantillon identique à l'électrode. Pour étudier l'activité dans un pore, nous avons choisi des électrodes à pores « coniques ».

Dans la première partie de l'étude, des métaux nobles ont été déposés par électrolyse sur toute la surface des électrodes en nickel, dépôt d'une épaisseur supérieure ou égale à un micron. Les électrodes ainsi obtenues ont été montées dans la pile, les électrodes dorées pour l'oxygène et palladiées pour l'hydrogène ont fourni les meilleurs résultats (fig. 15).

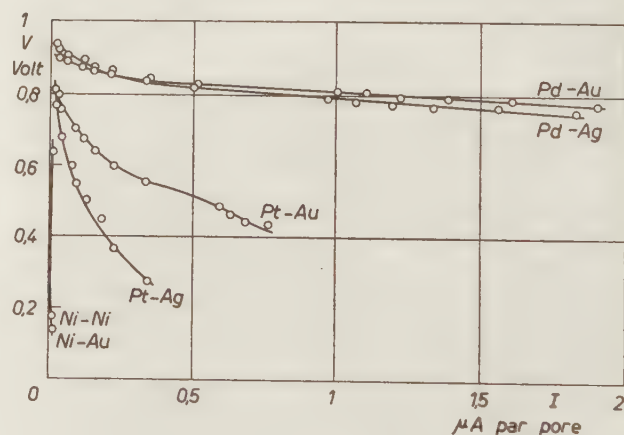


Fig. 15. — Caractéristiques $V(I)$ mesurées pour des piles dont les électrodes ont des surfaces de nature différente : Ni, Pt ou Pd pour l'électrode à hydrogène; Ni, Ag ou Au pour l'électrode à oxygène. Electrodes à 625 pores par cm^2 et de 180 à 190 μ d'épaisseur, distance interélectrodes : 6 mm, potasse à 30 % en poids, température : 86 à 90° C.

Dans la deuxième partie, nous avons effectué des traitements sur ces électrodes dorées et palladiées; nous avons aussi déposé l'or et le palladium par évaporation sous vide. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau II. L'étuvage de l'électrode dorée à 300°C sous vide pendant 1 heure améliore les performances de l'électrode d'oxygène; pour l'électrode d'hydrogène, l'amélioration est obtenue en déposant le palladium sur une sous-couche dorée de quelques dixièmes de

micron d'épaisseur. Les dépôts d'or et de palladium obtenus par évaporation sous vide ont montré la même activité que ceux obtenus par électrolyse.

Les résultats donnés ci-dessus ont été obtenus avec des catalyseurs déposés sur une surface de nickel peu rugueuse. Or, d'après l'étude de la zone réactionnelle,

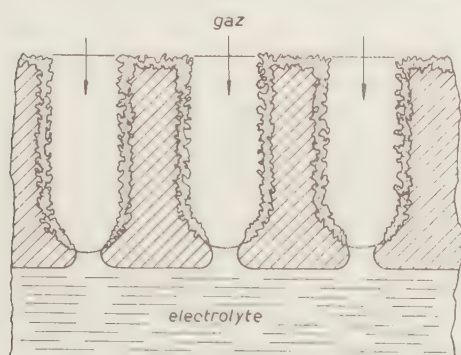


Fig. 16. — Coupe schématique d'une électrode à pores cylindriques (porosité ordonnée) ayant des parois microporeuses.

3. Réalisation d'électrodes à porosité ordonnée et leur utilisation dans une pile.

3.1. Caractéristiques géométriques de certaines structures P.O.

Connaissant la position et l'étendue de la zone active dans un pore, il est possible de prévoir la géométrie optimale des électrodes à réaliser : électrodes d'une épaisseur juste suffisante pour permettre à la zone active d'occuper toute la surface découverte, avec la surface totale de zone réactionnelle la plus grande possible par unité de section d'électrode, un profil de pore présentant une barrière d'arrêt côté électrolyte et une épaisseur de paroi suffisante pour avoir la solidité mécanique nécessaire et des pertes ohmiques négligeables.

Sur la figure 17 sont représentées un certain nombre de structures P.O. dont la réalisation peut être envi-

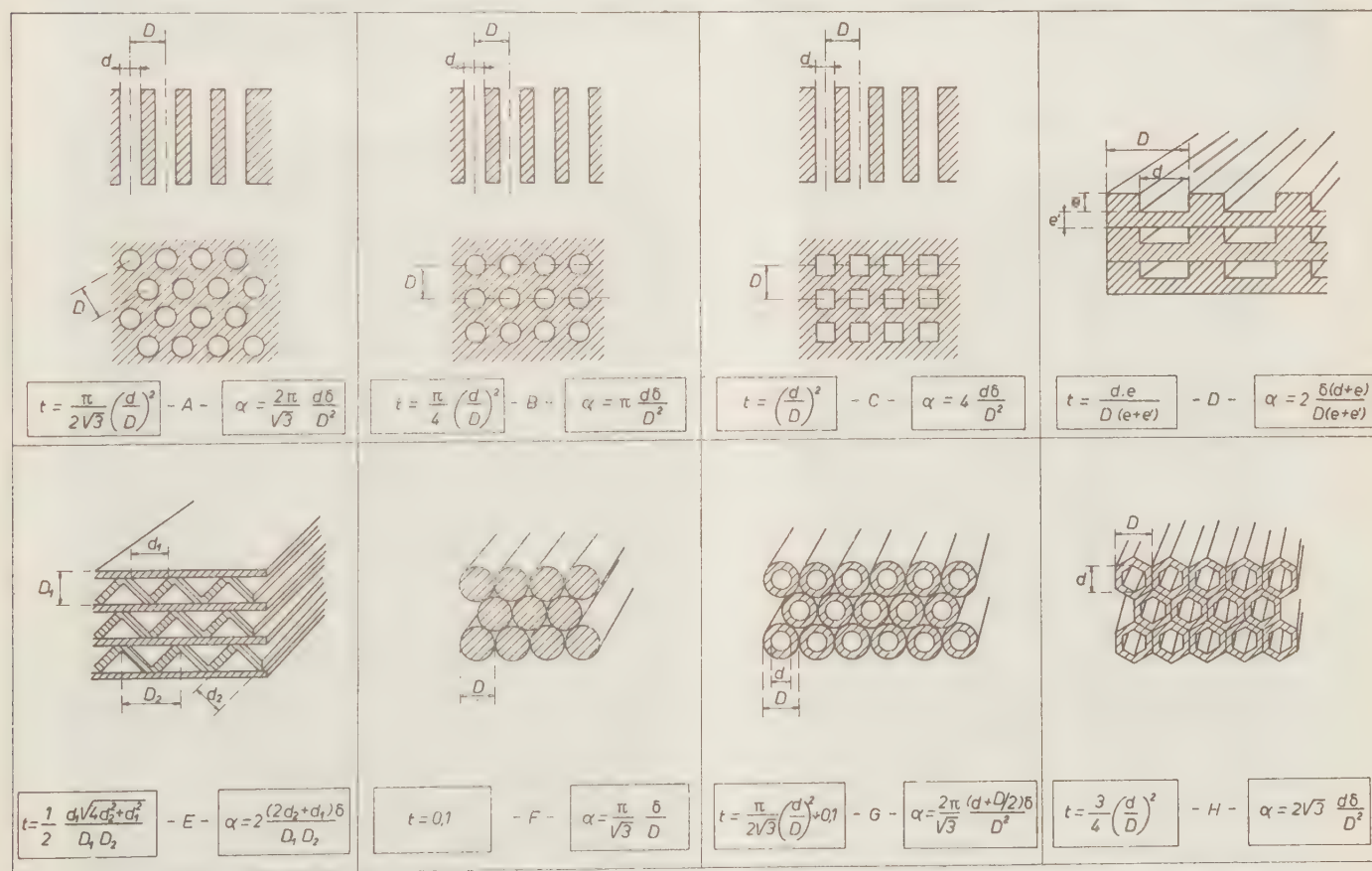


Fig. 17. — Schéma de certaines structures P.O.

les performances par pore devraient être améliorées si au niveau de la zone réactionnelle on avait une paroi microporeuse (fig. 16); c'est par exemple le cas d'une paroi en nickel de Raney qui a l'avantage d'être un catalyseur peu onéreux.

sagée. Chaque structure est caractérisée par sa transparence t et la surface totale de zone active par unité de section d'électrode. Pour chiffrer cette dernière caractéristique, nous supposons que les pores des électrodes ont une profondeur supérieure ou égale à l'étendue δ

de la zone active, des parois lisses et une section de pore constante d'un côté à l'autre de l'électrode. A une surface réactionnelle $s_a = l \delta$ par pore correspond une section d'électrode s_0 . On peut définir une surface active spécifique $\alpha = s_a/s_0$ caractéristique de la géométrie considérée.

A longueur δ constante, pour avoir α le plus grand possible, il faut réaliser le plus grand nombre possible de pores par unité de section d'électrode (D petit) et des pores ayant la plus grande section possible (d grand); ainsi α est surtout limité par l'épaisseur minimale des parois et par les possibilités technologiques de réalisation. Dans le cas de la figure 17 H (par exemple) on a avec $\delta = 325 \mu$:

D (μ)	d (μ)	α	Nombre approximatif de pores par cm^2
100	80	9	10.000
30	20	25	100.000



ou par assemblage de micro-éléments). Dans ce qui suit, nous allons indiquer les différents modes de réalisation d'électrodes P.O. essayés.

A. Perforation de feuilles métalliques.

La figure 18 montre des microphotographies d'une feuille de nickel perforée par bombardement électronique à la machine Zeiss (*). Ce procédé est susceptible de donner réalité aux schémas de la figure 17 A et B.

B. Electroformage et épaissement de grilles minces.

B.1. Par *électroformage* ont été réalisées des électrodes de 100 à 10.000 pores par cm^2 (fig. 3 et 4).

B.2. L'*épaissement* par électrolyse de grilles fines a abouti à la réalisation d'électrodes semblables à celle représentée sur la figure 19. Une méthode différente permettant une croissance préférentielle du dépôt a permis d'obtenir des électrodes dont un exemple de coupe est donné sur la figure 20. L'étude de la réalisation de telles électrodes avec un grand nombre de pores par unité de section d'électrode est à poursuivre

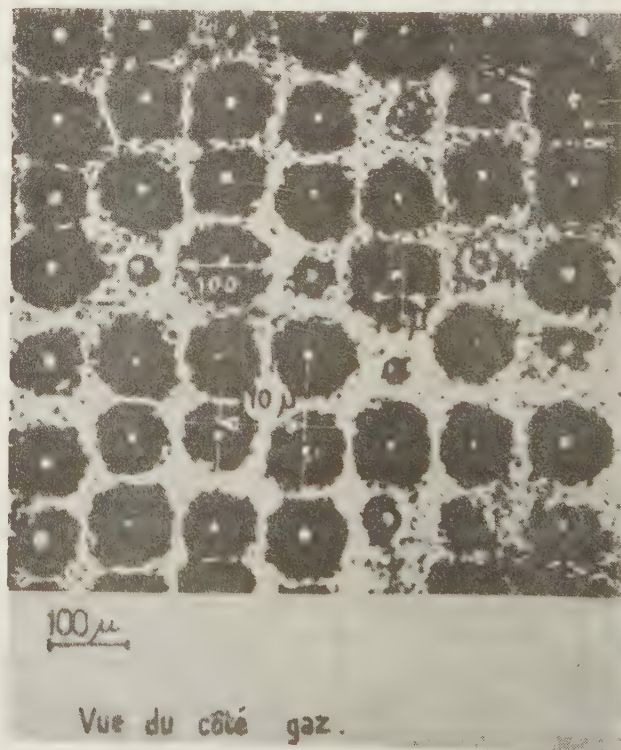


Fig. 18. — Microphotographies d'une feuille de nickel perforée par bombardement électronique.

3.2. Modes de réalisation.

Pour obtenir des électrodes P.O., on peut tirer profit de certains procédés utilisés dans la technologie des tubes électroniques (grilles obtenues par électroformage

(des grilles fines ayant jusqu'à 160.000 pores par cm^2 ont été réalisées).

(*) Nous remercions le Dr. Panzer, Firma Carl. Zeiss, Oberkochen (R.F.A.), d'avoir bien voulu faire ces essais pour nous.

C. Empilement de grilles.

Par empilement de grilles minces, nous avons réalisé des électrodes à 10.000 pores par cm^2 ayant une épaisseur de 0,36 mm (fig. 21).

Ces réalisations tendent à donner réalité au schéma de la figure 17 C.



Fig. 19. — Microphotographies d'une grille épaisse par électrolyse (électrode à 10.000 pores par cm^2).

D. Empilement de feuilles rainurées ou ondulées.

La réalisation de l'électrode P.O. schématisée sur la figure 17 D peut être effectuée par un empilement de

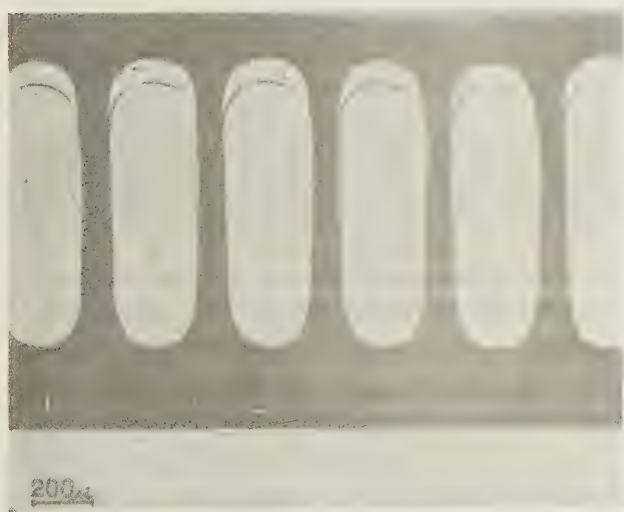


Fig. 20. — Microphotographie de la coupe d'une électrode P.O. à 625 pores par cm^2 obtenue par épaissement électrolytique préférentiel.

feuilles microformées ou rainurées suivi d'un découpage dans le sens perpendiculaire à la direction des rainures. Par empilement alternatif de feuilles rainurées et de

feuilles planes (fig. 22), nous avons réalisé la structure P.O. schématisée sur la figure 17 E.

E. Bottelage de fils ou de tubes.

En bottelage et parage de fils fins, on réalise



la structure schématisée sur la figure 17 F. De telles structures ont déjà été réalisées pour la confection des cathodes fagots [9].

Par assemblage et frittage de micro-tubes, on obtient la réalisation du schéma de la figure 17 G et si l'ensemble est étiré on a le schéma de la figure 17 H. De telles électrodes ayant 8.800 pores (fig. 11 et 12) et 52.000 pores par cm^2 ont été réalisées.

Parmi tous les procédés de réalisation d'électrodes P.O. possibles, et en particulier parmi ceux qui viennent d'être énumérés, le choix doit être guidé surtout par le critère suivant : le procédé doit être industriellement abordable avec la possibilité d'obtenir des électrodes d'une superficie de 1 dm^2 et plus. De toutes les techniques que nous avons utilisées, l'assemblage des micro-tubes et surtout l'électroformage, ainsi que l'épaississement des grilles semblent répondre le mieux à ce critère.

3.3. Utilisation des électrodes P.O. dans une pile.

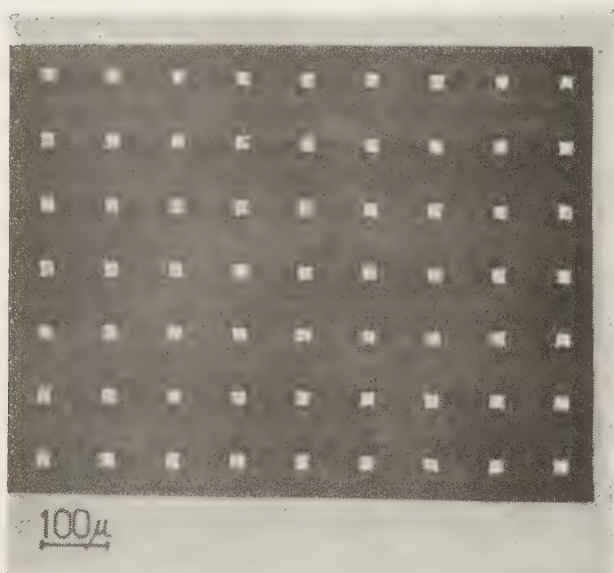
Les avantages que présentent les électrodes P.O. dans une pile peuvent être énumérés comme suit :

- les pores droits et identiques permettent des polarisations plus faibles et des électrodes plus

facile des produits de réaction, que des pores de forme et de dimensions aléatoires,

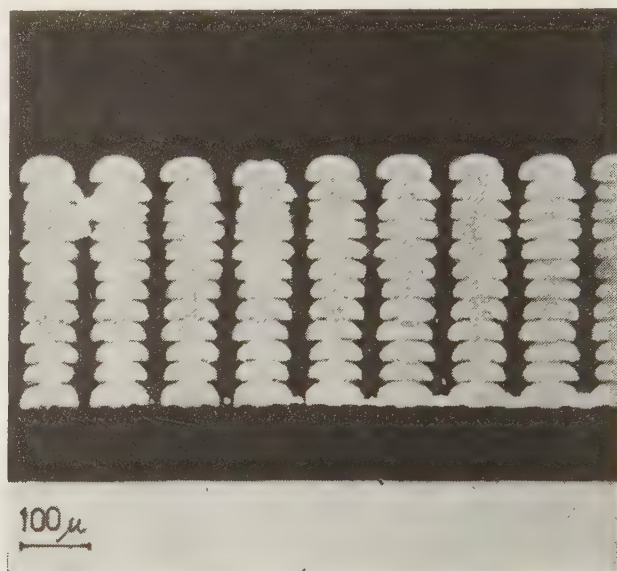
- les électrodes sont optimisables,
- les densités de puissance (par unité de section d'élec-

- la légèreté est associée à une grande solidité mécanique et à une faible résistivité électronique, ce que ne fournit pas le contact entre grains frittés,
- le catalyseur est déposé de façon adéquate : sur la



Vue par transparence.

Fig. 21. — Microphotographies d'une électrode P.O. à 10.000 pores par cm^2 obtenue par empilement de grilles minces.



Coupe.

trode) seront plus grandes du fait d'une meilleure utilisation du volume d'électrode; le poids par unité de section est plus faible, d'où un rapport puis-

totalité de la zone réactionnelle et avec régularité, ce qui permet de réduire le poids du catalyseur,

- les électrodes sont récupérables, par exemple par une réactivation.

Parmi les électrodes à pores « coniques » ou cylindriques (électrodes dorées pour l'oxygène et palladiées pour l'hydrogène) réalisées pour l'étude d'un pore (tableau I), on peut voir que, déjà, deux types d'électrodes fournissent une densité de courant et un poids par unité de puissance électrique offrant un intérêt pour l'application :

- des électrodes à 10.000 pores « coniques » par cm^2 de 40μ d'épaisseur ont fourni dans une pile une densité de courant de $16 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour un poids d'électrodes de $4,7 \text{ kg}$ par kW de puissance électrique,
- des électrodes à 8.800 pores cylindriques par cm^2 , de $1,5 \text{ mm}$ d'épaisseur, ont fourni dans une pile une densité de courant de $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour un poids d'électrodes de 10 kg par kW de puissance électrique.

Bien que des électrodes P.O. plus efficaces puissent être envisagées, par exemple en augmentant le nombre de pores par cm^2 , nous avons réalisé une maquette de pile hydrogène-oxygène avec des électrodes électroformées ayant une surface utile de 11 cm^2 (fig. 23).



Fig. 22. — Microphotographie d'une structure P.O. obtenue par empilement alternatif de feuilles ondulées et planes.

sance sur poids supérieur à celui d'une électrode frittée,

Au premier plan se trouvent les électrodes dont le bord est percé de trous pour permettre la circulation des fluides et l'assemblage des électrodes. Les quatre bornes de connexion font corps avec l'électrode.

4. Conclusion.

La conclusion porte à la fois sur l'aspect fondamental et sur l'aspect pratique.

En ce qui concerne l'aspect fondamental, on voit que l'électrode à porosité ordonnée correspond à la réalisation du modèle théorique le plus simple : le pore droit, soit « conique », soit cylindrique; ainsi le lien direct entre théorie et expérience est possible.

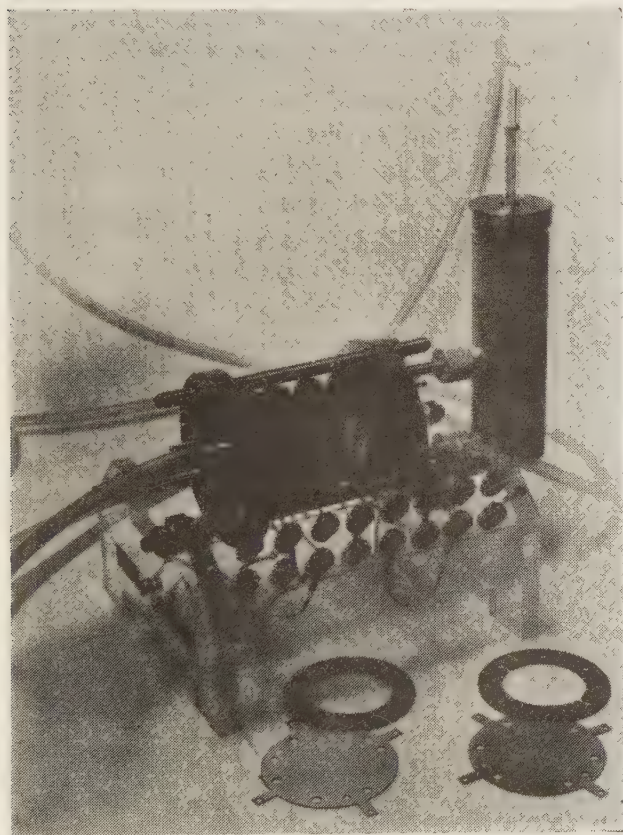


Fig. 23. — Maquette d'une pile hydrogène-oxygène. Au premier plan figurent les joints et les électrodes P.O. dont le bord est percé de trous pour permettre les assemblage et la circulation des fluides.

Dans les conditions de mesure, la présente étude nous a fourni les résultats suivants :

- la zone réactionnelle dans un pore s'étend côté gaz sur une distance d'environ 0,3 mm à partir de la ligne de séparation des trois phases; la densité moyenne de courant fournie par cette zone est d'environ $9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. On peut lier à cette zone réactionnelle un film d'électrolyte situé au-dessus du ménisque,

- on peut induire que le mécanisme des réactions aux électrodes est le suivant : le gaz (hydrogène ou oxygène) diffuse à travers le film pour arriver au contact de l'électrode où il y a échange électronique avec la paroi, la diffusion des ions OH^- le long du film et sous le ménisque produit une chute ohmique qui constitue un facteur limitatif de l'étendue de la zone réactionnelle. La poursuite de l'étude sur le mécanisme des réactions à chaque électrode est d'un intérêt certain.

Quant aux catalyseurs, les meilleures valeurs des densités de puissance et de courant par pore ont été obtenues avec une pile constituée d'une électrode dorée pour l'oxygène et palladiée pour l'hydrogène.

En ce qui concerne l'aspect pratique, les électrodes à porosité ordonnée présentent l'intérêt d'être optimisables; les électrodes doivent avoir une épaisseur juste suffisante pour permettre à la zone réactionnelle de couvrir toute la surface découverte, avec la surface de zone réactionnelle la plus grande possible par unité de section d'électrode, un profil de pore présentant une barrière d'arrêt côté électrolyte et une épaisseur de paroi suffisante pour avoir la solidité mécanique nécessaire et des pertes par effet Joule négligeables. De tous les procédés de réalisation d'électrodes P.O. que nous avons étudiés, l'assemblage de micro-tubes, l'électroformage et l'épaississement de grilles semblent les plus aptes à un développement industriel.

Les performances suivantes ont déjà été obtenues avec des électrodes P.O. :

- une pile constituée d'électrodes à 10.000 pores « coniques » par cm^2 , de 40μ d'épaisseur, a fourni une densité de courant de $16 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour un poids d'électrodes de 4,7 kg par kW de puissance électrique,
- une pile constituée d'électrodes à 8.800 pores cylindriques par cm^2 a fourni une densité de courant de $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour un poids d'électrodes de 10 kg par kW de puissance électrique.

Ces performances n'ont pas été obtenues avec des électrodes optimisées, aussi cette étude n'est-elle pas une fin, mais plutôt un départ pour l'étude et la réalisation de nouvelles piles à combustible. La poursuite, dans la voie des électrodes à porosité ordonnée, d'un effort analogue à celui qui a été fait sur les électrodes à porosité aléatoire semble susceptible d'aboutir à des résultats supérieurs au point de vue intensité de courant par unité de section et rapport puissance sur poids.

REFERENCES

- [1] G.J. YOUNG. — Fuel Cells, Vol. I, 1960 - (136th Nat. Meeting Am. Chem. Soc.) - Reinhold Publishing Corporation.
- [2] G.J. YOUNG. — Fuel Cells, Vol. II, 1963 - (140th Nat. Meeting Am. Chem. Soc.) - Reinhold Publishing Corporation.
- [3] WILL MITCHELL Jr. — Fuel Cells, 1963 - Academic Press.
- [4] H. HUBER et R. LE BIHAN. — La conversion directe d'énergie chimique en énergie électrique par piles à combustible. (Etude d'électrodes à porosité ordonnée pour piles à gaz à basse température et à électrolyte aqueux) - 11^e Congrès Scientifique International sur l'Electronique - Rome, juin 1964.
- [5] Electrodes pour piles à combustibles - Rapport C.S.F. W.R. 943, octobre 1962, Contrat DGRST 62 FR 014.
- [6] Electrodes pour piles à combustibles - Rapport C.S.F. W.R. 992, janvier 1963, Contrat DGRST 62 FR 014.
- [7] F.G. WILL. — Electrochemical oxidation of hydrogen on partially immersed platinum electrodes - Journal of the Electrochemical Society, Vol. 110, N° 2, pp. 145-160, février 1963.
- [8] H. HUBER et R. LE BIHAN. — Emetteurs capillaires d'ions de césium, application à des convertisseurs thermoioniques. - Combustion and Propulsion Panel - AGARD - NATO - Athènes, juillet 1963.
- [9] H. HUBER et D. CHARLES. — Exemples de réalisations de cathodes chaudes pour tubes hyperfréquences. - Le Vide, N° 54, pp. 234-243, novembre 1954.
-

